

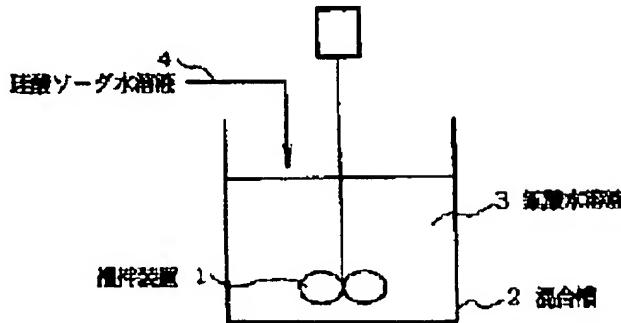
ACTIVATED SILICA, ITS PREPARATION AND PRESERVATION

Patent number: JP2000093705
Publication date: 2000-04-04
Inventor: KATAOKA KATSUYUKI; OTSU TAKESHI
Applicant: EBARA CORP
Classification:
 - international: C02F1/52; B01D21/01; C02F1/52; B01D21/01; (IPC1-7):
 B01D21/01; C02F1/52
 - european:
Application number: JP19990207875 19990722
Priority number(s): JP19990207875 19990722; JP19980208158 19980723;
 JP19980209851 19980724

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000093705

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an activated silica wherein gelation trouble is almost not generated in preparation or in preservation, there is no polymerization process, measurement of a limiting viscosity is not required, a preparation process is remarkably simpler than traditionally, a preparation-required time is short, and an alkali is not used in preparation; its preparation; its preservation; and further a flocculation treating method and apparatus for which they are used. **SOLUTION:** In the preparation of the activated silica, a water glass aqueous solution (sodium silicate aqueous solution) 4 is added while a mineral acid aqueous solution 3 of at most 1 in pH is stirred, and a silicate aqueous solution of at most 3 in pH and to 12% in SiO₂ concentration is generated. On preservation, the obtained silicate aqueous solution is diluted with water. Further, for a highly concentrated activated silica for water treatment, the sodium silicate aqueous solution 4 and the mineral acid aqueous solution 3 are mixed, and an aqueous solution set at 5 to 10% in silicate concentration and 1.1 to 2.8 in pH is maintained at 8 deg.C or lower water temperature.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-93705

(P2000-93705A)

(43)公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51)Int.Cl.⁷

B 01 D 21/01

C 02 F 1/52

識別記号

102

F 1

B 01 D 21/01

C 02 F 1/52

テーマコード(参考)

102

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全6頁)

(21)出願番号 特願平11-207875

(22)出願日 平成11年7月22日(1999.7.22)

(31)優先権主張番号 特願平10-208158

(32)優先日 平成10年7月23日(1998.7.23)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平10-209851

(32)優先日 平成10年7月24日(1998.7.24)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 片岡 克之

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 大津 健史

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

(74)代理人 100073874

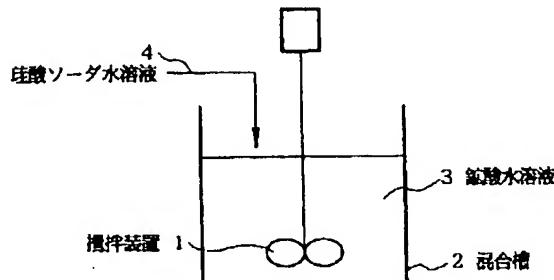
弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】活性シリカ、その製造方法及び保存方法

(57)【要約】

【課題】 製造中あるいは保存中にゲル化トラブルがほとんど起きず、重合工程もなく、極限粘度の測定が不要で、製造工程も従来より著しく簡単であり、製造所要時間が短く、製造時にアルカリ使用もない活性シリカ、その製造方法およびその保存方法、さらにそれを用いた水の凝集処理方法と装置を提供する。

【解決手段】 pH 1以下の鉱酸水溶液を搅拌しながら水ガラス水溶液を添加して、シリカ濃度が5～12%でpH 3以下の珪酸水溶液を生成させることを特徴とする活性シリカの製造方法。保存にあたっては製造方法で得られた前記珪酸水溶液を水で希釈する。また、珪酸ソーダ水溶液と鉱酸水溶液を混合し珪酸濃度5～10%、pH 1.1～2.8に設定した水溶液を水温8℃以下に維持した水処理用高濃度活性シリカ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 pH 1以下の鉱酸水溶液を攪拌しながら水ガラス水溶液を添加して、シリカ濃度が5～12%でpH 3以下の珪酸水溶液を生成させることにより得られたものであることを特徴とする活性シリカ。

【請求項2】 硅酸ソーダ水溶液と鉱酸水溶液を混合し珪酸濃度5～10%、pH 1.1～2.8に設定した水溶液を水温8℃以下に維持した水処理用活性シリカ。

【請求項3】 pH 1以下の鉱酸水溶液を攪拌しながら水ガラス水溶液を添加して、シリカ濃度が5～12%でpH 3以下の珪酸水溶液を生成させることを特徴とする活性シリカの製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載の活性シリカの製造方法で得られた前記珪酸水溶液を水で希釈して保存することを特徴とする活性シリカの保存方法。

【請求項5】 請求項1に記載の活性シリカを用いて水を凝集処理することを特徴とする水の凝集処理方法。

【請求項6】 水の凝集処理槽に請求項1に記載の活性シリカを添加する供給装置を設けたことを特徴とする水の凝集処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活性シリカ、その製造方法及びその保存方法に関し、さらに詳しくは浄水処理などの凝集処理に使用する活性シリカ、その新規な製造方法及びその保存方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 浄水処理ではその処理工程の一つとして凝集処理工程がある。凝集処理では凝集剤を使用しており、その凝集剤としては、主に硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム(PAC)が利用されている。凝集処理は、凝集沈殿工程、砂ろ過工程、凝集分離工程などを含む。上記の硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムなどの無機凝集剤は、単独使用では一般に十分大きなフロックが形成されない。そのため凝集沈殿工程や砂ろ過工程で固液分離速度が小さい。凝集分離工程から排出される汚泥の沈降濃縮脱水性も悪い。特に、浄水処理の原水の富栄養化が進みミクロキストスなどの藻類が多量に含まれる原水では、PAC又は硫酸バンドのみでは極めて沈降性の悪いフロックしか形成されない。そこでは沈降性の悪いフロックは浮上してしまうこともあり、藻類の効果的除去ができない。凝集剤は、硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウムに限られるものではない。浄水処理以外の排水処理分野では各種の合成高分子凝集剤がフロック形成を促進するために多用されている。しかし、合成有機高分子凝集剤の浄水処理への使用にはその安全性に心配があり、認可されていない。

【0003】 上水処理分野では安全性の高い凝集助剤として、日本では昭和30年代に米国のBaylor氏が見出した「活性シリカ」の使用が検討された。活性シリ

カとは、シリカモノマが重合して高分子になった状態のシリカをいうものである。モノマシリカは凝集促進効果がないが、活性シリカは顕著な凝集効果を示すのでそのように呼んでいる。活性シリカの「活性」とは凝集活性をいうものである。Baylor法とは、次のようにして活性シリカを得る方法をいう。すなわち、水ガラスを水で希釈してシリカ(SiO₂)濃度1.5%の水溶液とし、これに硫酸を加えてpH 8.5に調整し、室温において2時間攪拌してシリカモノマーを重合させる。重合させることにより、高分子状態になったシリカ、すなわち活性シリカを得るという方法である。Baylor法は、活性シリカ製造時、保存時のゲル化(液全体がゼリー状に固まる現象)トラブルが頻発し、安定して活性シリカを製造、保存することは非常に難しかった。そのため我が国では実用化されなかった。

【0004】 しかし最近、活性シリカを再評価しようとする動きが出ていている。例えば特公平4-75796号公報「水処理方法および水処理用凝集剤」には、次のような凝集処理法が開示されている。すなわち、「シリカモノマーの極限粘度の約2倍以上の極限粘度を有する重合シリカと、水中で水酸化物を形成しうる金属の可溶性塩を、該金属に対する珪素のモル比が2以上となる条件で処理対象水中に注入攪拌する」という重合シリカを利用した凝集処理方法である。この重合シリカは、「活性シリカ」の別称である。特公平4-75796号公報開示の活性シリカ製造方法を図3に示す。この従来法は図3に示すように、「水ガラス酸性化工程」と「モノマシリカ重合工程」が必要である。水ガラス酸性化工程は、希釈された水ガラス水溶液を硫酸、塩酸などの鉱酸水溶液に添加混合し、SiO₂ 3.2%、pHを2以下に調整する。モノマシリカ重合工程では、水ガラス酸性化工程の後、苛性ソーダを添加してpHを4に上げ、極限粘度を測定しながらシリカモノマーを2～6時間重合させる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 この活性シリカ製造方法を本発明者が詳細に検討したところ、次の様な問題点があることが分かった。

① シリカ濃度、pH、水温などの微妙な変動によって所要重合時間が大きく変化するので、重合時間の設定が非常に難しい。重合時間の設定を誤るとシリカのゲル化トラブルを引き起こし凝集剤として使用不能となる。特にシリカ濃度を4%以上に高めると製造中のシリカのゲル化トラブルが極めて起き易くなる。一日以上の保存も困難で数十分でゲル化してしまう。

② pH 4でシリカモノマーを重合させ所要極限粘度の重合シリカを調整するのに必要な時間が2時間から6時間である。従って活性シリカ作成に長時間を要する。重合タンク容積も大きくなる。

【0006】 ③ 極限粘度の測定には熟練者でも1時間

以上かかる。現場において極限粘度を測定しながら重合時間を制御するという方法は、実際には不可能である。

④ NaOHなどアルカリ剤が不可欠である。

⑤ 製造した活性シリカの保存性が悪く、シリカ濃度が4%以上では、製造後数十分で液全体がゲル化して使用不能になる。従って活性シリカを工場で生産し、浄水場に輸送して使用することは不可能で、活性シリカを浄水場でオンサイトで製造し、直ちに使用する必要があった。そのため活性シリカの製造に熟練した技術者がいない浄水場では活性シリカを利用できなかった。本発明は、以上のような従来の活性シリカ製造技術上の欠点を考慮し、製造中あるいは保存中にゲル化トラブルがほとんど起きず、重合工程もなく、極限粘度の測定が不要で、製造工程も従来より著しく簡単であり、製造所要時間が短く、製造時にアルカリ使用もない活性シリカ、その製造方法およびその保存方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、次の手段により上記の課題を解決した。

(1) pH 1以下の中酸水溶液を攪拌しながら水ガラス水溶液を添加して、シリカ濃度が5~12%でpH 3以下の珪酸水溶液を生成させることにより得られたものであることを特徴とする活性シリカ。

(2) 硅酸ソーダ水溶液と鉛酸水溶液を混合し珪酸濃度5~10%、pH 1.1~2.8に設定した水溶液を水温8°C以下に維持した水処理用活性シリカ。

(3) pH 1以下の鉛酸水溶液を攪拌しながら水ガラス水溶液を添加して、シリカ濃度が5~12%でpH 3以下の珪酸水溶液を生成させることを特徴とする活性シリカの製造方法。

(4) 前記(3)に記載の活性シリカの製造方法で得られた前記珪酸水溶液を水で希釈して保存することを特徴とする活性シリカの保存方法。

(5) 前記(1)に記載の活性シリカを用いて水を凝集処理することを特徴とする水の凝集処理方法。

(6) 水の凝集処理槽に前記(1)に記載の活性シリカを添加する供給装置を設けたことを特徴とする水の凝集処理装置。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。図1は、本発明の活性シリカの製造方法を示す図である。攪拌装置1を備えた混合槽2に、例えば希硫酸などのpH 1以下の強酸性の鉛酸水溶液である強酸水溶液3を入れ、それを攪拌しながら強アルカリ性水ガラス水溶液4を添加混合し、該混合後のpHが3以下、シリカ濃度5~12%の酸性珪酸水溶液を調製する。

【0009】本発明者は、このような極めて簡単な方法で製造中のゲル化トラブルが無く、凝集効果の大きい活

性シリカが製造できることを見出した。従って、浄水場において図2のようなフローで容易かつ連続的に活性シリカを製造でき、製造した活性シリカを保存することなく原水に注入することができる。図2において、酸調整槽8に水6と硫酸7を添加してpH 1以下の硫酸水溶液9を連続的に調製し、それを連続的に攪拌槽2へ送り、攪拌槽2には水ガラス水溶液4を加えて反応させて活性シリカ10を生成させる。その活性シリカを供給される原水5に連続的に添加し、フロック形成攪拌槽11に送り、攪拌してフロックを形成させる。それを沈殿槽12に入れてフロックを沈殿させて水を浄化する。必要に応じ、製造した活性シリカを保存する場合は、水で希釈し、シリカ濃度を約1%以下に低下させれば10日以上ゲル化を防止できる。

【0010】さらに、この活性シリカの製造において、得られた活性シリカのゲル化時間を延長し、保存性が良い水処理用高濃度活性シリカを製造する方法について説明する。図1に示すように、攪拌装置1を有する混合槽2内でpH 1以下の強酸性の鉛酸水溶液3を攪拌しながら、強アルカリ性珪酸ソーダ水溶液4（水ガラス水溶液が好適）を添加混合し、該混合後のpHが1.2~2.8の珪酸濃度5~10%の酸性水溶液を調製する。この後水温を8°C以下に冷却し、浄水場に輸送し凝集助剤として使用する。この結果、凝集効果の極めて大きく、製造中、保存中のゲル化トラブルがない高濃度活性シリカが短時間（10分程度）に製造できる。従来活性シリカのゲル化時間に及ぼす水温の影響を調べた研究例は全く存在しない。我々は活性シリカのゲル化時間に及ぼす水温の影響を詳しく研究した。その結果、驚くべきことに水温8°C以下では、活性シリカのゲル化時間が急激に長くなり保存性が著しく向上することを見出した。この結果、従来極めて短時間でゲル化するため製造が不可能であった珪酸濃度5%以上の高濃度の活性シリカを工場生産し、浄水場に輸送できるようになり、浄水場で煩雑な活性シリカのオンサイト製造を行うことが不要にできた。

【0011】以下に本発明者の研究過程中に見出された重要知見を箇条書きにまとめる。

① 従来法（図3）での活性シリカの製造中のゲル化トラブルが起きる原因を追求した結果、pHを4に調整し、シリカモノマの重合を2時間以上進める工程が最大の問題点であることが判明した。この結果、シリカの重合工程を省いても凝集効果の良い活性シリカを製造する方法を見出すことが、最良解決策であることを見出した。

② そのために種々検討したところ、酸性水溶液と珪酸ソーダ水溶液を混合した時点でのシリカ濃度を5~12%と高濃度にすると、珪酸モノマを2時間以上重合させる工程を省いても凝集効果が大きい活性シリカを製造できることを見出した。水ガラスと酸性水溶液の混合液の

pHを4に設定し、シリカモノマの重合を2時間以上進める必要が無い理由は、シリカ濃度を高濃度に設定したので、pH3以下の低pHにおいてもシリカの重合が効果的に進むためである。すなわち、シリカ濃度5%以上の高濃度活性シリカはpHが3以下、好ましくは2.4以下ではpHが低くなるほどゲル化が早くなることが発見された。

【0012】③ シリカ濃度が5%以下ではシリカモノマの重合速度が遅く凝集効果が良い活性シリカを製造できない。なおシリカ濃度が1.2%を超えると製造中に液体全体がゲル化して使用不能になり易いので、避けたほうがよい。

④ 本発明において、活性シリカ製造中のpHを3以下に設定することは重要であり、pH3を超えるとシリカの重合速度が大きくなりすぎると製造中にゲル化トラブルを起こし易い。

⑤ 寒冷期に水温がおよそ10°C未満に低下すると、活性シリカ製造時の硅酸モノマの重合速度が低下し凝集効果が大きい活性シリカを製造できないので、製造中は年間を通じて水温10°C以上にすることが好ましい。

【0013】また、製造した活性シリカを低温で保存する手段に関しては次のことがいえる。

⑥ シリカ濃度と水温との関係では、シリカ濃度10%の場合pH1.0では5°Cの条件で9時間後でゲル化する。これに対し pH2では7.3時間ゲル化しない。しかし pH2.8以上ではゲル化は極めて短時間に起き、pH4.0では水温5°Cで4時間でゲル化する。つまり高濃度活性シリカのゲル化時間はpH1.1~2.8の範囲で保存性が良いことが見出された。

⑦ 本発明の高濃度活性シリカを工場生産し、浄水場に輸送する間は水温を8°C以下に維持することが重要であるが、浄水場に到着した時点で水で希釈し硅酸濃度を1%以下に低下させれば1週間程度ゲル化トラブルを引き起こさない。したがって、浄水場で冷却保存することは必須条件ではない。

⑧ 製造した高濃度活性シリカに第2鉄塩、アルミニウム塩、チタン塩のいずれかを添加するとゲル化時間が延長でき、また浄水場において硫酸バンド、PACなどの無機凝集剤注入率が減少できるか不要にできるので好都合である。

【0014】本発明により活性シリカを製造するのに用いる水ガラス水溶液は、通常の場合、市販されている水

ガラスより調製するが、その濃度は鉛酸水溶液の濃度によっても変わり、シリカ濃度5~12%で、pH3以下の硅酸水溶液が得られる範囲を選択する。好ましいのは5~10%である。また、pH1以下の鉛酸水溶液の鉛酸としては、硫酸、塩酸などが用いられるが、硫酸が好ましい。また、鉛酸水溶液としては、pHの値だけではなく、水ガラス水溶液を添加した時に所定のpHとシリカ濃度になるような量を使用することが必要である。

【0015】浄水場などにおいて凝集処理を行う原水に、硫酸バンド、PAC、塩化第2鉄、ポリ硫酸鉄などの無機金属凝集剤とともに本発明の活性シリカを注入し、凝集搅拌槽で搅拌すると極めて速やかに(40秒程度)マイクロフロックが形成される。その後緩速搅拌を行うと2分程度で非常に大きなフロックが形成され、高速度で固液分離できる。浄水処理の場合、本発明の活性シリカ複合剤の適正注入率はSiO₂として1~8mg/リットル程度になる場合が多い。

【0016】

【実施例】以下、実施例を説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例1 (本発明の高濃度活性シリカの製造例) JIS 3号水ガラス原液(シリカ濃度30%)を水道水(水温25°C)で希釈し、シリカ濃度1.6%の水ガラス水溶液(pH11.5)を作成した。この液100gを硫酸酸性水溶液100gに混合し、シリカ濃度8%、pH3以下(pH1.6)の活性シリカ溶液を調製した。本方法による活性シリカの凝集効果は非常に良好でPAC、硫酸バンド、塩化第2鉄などの無機凝集剤と併用すると無機凝集剤単独添加時に比べ第1表のように5~10倍沈降速度が大きいフロックが生成された。

【0017】(凝集試験条件)

原水:

A浄水場取水河川水(pH7.4、水温27°C、濁度26度)

ジャーテスト条件:

急速搅拌50rpm、3分、

緩速搅拌50rpm、10分

無機凝集剤種類:

塩化第2鉄

【0018】

【表1】

第 1 表

無機凝集剤注入率 (mg/l)	活性シリカ注入率 (mg/l)	フロック沈降速度 (mm/min)
1.5	0	9
1.5	2	45
1.5	4	120

【0019】実施例2（本発明の高濃度活性シリカの製造例）

実施例1と同様にしてシリカ濃度8%、pH 1.6の酸性シリカ溶液を調製した。この後水温5°Cに冷却した。この状態の活性シリカの保存性は非常に良好で約169時間ゲル化せず、凝集効果も劣化しなかった。上記の方法にしたがって作成したシリカ濃度8%、pH 1.6の活性シリカの各種水温におけるゲル化時間を第2表に示す。

【0020】

【表2】

第2表

水温(°C)	ゲル化時間(h r)
20	2.2
15	4.6
10	1.8
8	6.2
5	16.9
2	48.7

【0021】第2表から明らかなように、シリカ濃度8%という従来の活性シリカ（シリカ濃度1~2%程度）より大幅にシリカ濃度が高い高濃度活性シリカのゲル化時間は、水温に極めて大きく影響され、水温15度以上では5時間以下で液全体がゲル化するのに対し、水温8°C以下では急激にゲル化時間が長くなり、水温5°Cのでは169時間ゲル化を防げるという新知見が見出された。

【0022】実施例3（pHが活性シリカのゲル化時間に与える影響）

シリカ濃度8%の活性シリカを実施例1の方法に従って作成し、この液のpHを種々変化させ、温度5°Cに維持してゲル化時間を測定した。この結果を第3表に示す。第3表に示すように、製造後5°C保存で1日間ゲル化しない条件はpH 1.1~2.8の範囲であり、この範囲を外れると低温保存してもゲル化が短時間で発生した。

【0023】

【表3】

第3表

pH	ゲル化時間(h r)
0.2	9
0.6	12
1.0	18
1.1	6.5
1.3	9.2
1.6	16.9
1.8	17.4
2.0	18.2
2.4	18.6
2.6	8.5
2.8	4.7
3.0	1.2
3.2	6

【0024】

【発明の効果】本発明は、次のような効果を奏する。

- ① pH 4でシリカを重合させないので、活性シリカ製造中のゲル化トラブルを確実に防止できる。すなわち Baylis 法及び従来の活性シリカ製造法（図3）では不可能であったシリカ濃度5%以上の高濃度活性シリカをゲル化することなく製造できる。また重合シリカの極限粘度の測定も不要になり、活性シリカ製造工程が著しく単純化できる。
- ② 従来法では2時間以上必要であった活性シリカ製造所要時間が10分程度と非常に短時間にできる。
- ③ 従来法で必要だった苛性ソーダが不要であるので、製造コストが低減され、作業の安全性も向上する。
- ④ 低温保存法の場合、Baylis 法及び従来の活性シリカ製造法（図2）では不可能であったシリカ濃度5%以上の高濃度活性シリカを長時間ゲル化することなく保存することができる。また重合シリカの極限粘度の測定も不要になり、活性シリカ製造工程が著しく単純化できる。
- ⑤ 従来の活性シリカ製造法はゲル化が極めて起き易く長時間保藏することは不可能であったので、活性シリカを工場生産し、浄水場に輸送することはできなかった。しかし、本発明によれば、高濃度の活性シリカを長時間保存できるので活性シリカの工場生産、浄水場への輸送が可能になり、浄水場で活性シリカをオンサイト製造する手間が無くなった。
- ⑥ 活性シリカ液のシリカ濃度が従来よりも格段に高濃度であるので輸送コストが大幅に軽減される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の活性シリカの製造方法を示す図である。

【図2】本発明の連続的に活性シリカを製造する際のフロー図である。

【図3】従来の活性シリカの製造方法を示す図である。

【符号の説明】

- 1 搅拌装置
- 2 混合槽
- 3 強酸水溶液

4 硅酸ソーダ水溶液

5 原水

6 水

7 硫酸

8 酸調整槽

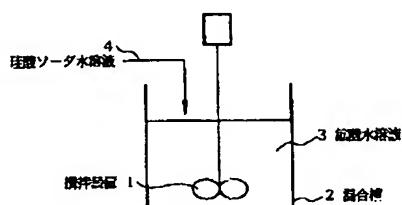
9 硫酸水溶液

10 活性シリカ

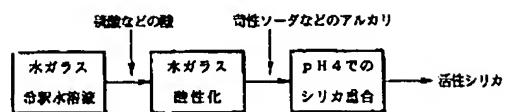
11 フロック形成搅拌槽

12 沈殿槽

【図1】



【図3】



【図2】

